

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 7 日 (07.12.2000)

PCT

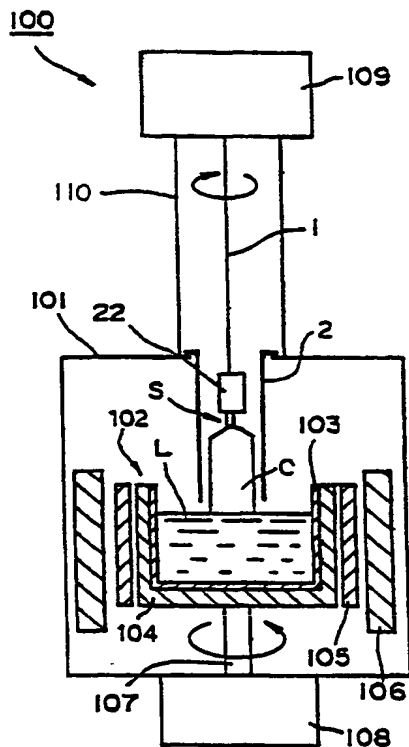
(10) 国際公開番号  
WO 00/73542 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/02850
- (22) 国際出願日: 2000 年 4 月 28 日 (28.04.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/150697 1999 年 5 月 28 日 (28.05.1999) JP  
特願平11/264549 1999 年 9 月 17 日 (17.09.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半  
導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.)
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部孝夫 (ABE,  
Takao) [JP/JP]; 〒379-0196 群馬県安中市磯部2丁目  
13番1号 信越半導体株式会社 半導体磯部研究所内  
Gumma (JP). 平沢照彦 (HIRASAWA, Teruhiko) [JP/JP].  
徳永勝志 (TOKUNAGA, Katsushi) [JP/JP]; 〒379-0196  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式  
会社 精密機能材料研究所内 Gumma (JP). 五十嵐哲也  
(IGARASHI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒915-8525 福井県武生  
市北府2丁目13番50号 信越半導体株式会社 武生工  
場内 Fukui (JP). 山口真史 (YAMAGUCHI, Masafumi)

[続葉有]

(54) Title: CZ SINGLE CRYSTAL DOPED WITH Ga AND WAFER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: Ga添加CZ単結晶およびウエーハ並びにその製造方法



(57) Abstract: A silicon single crystal which is produced by Czochralski method and added with Ga (gallium) as a dopant, characterized as having a resistivity of  $5 \Omega \cdot \text{cm}$  to  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ; a wafer manufactured from the silicon single crystal; and a method for producing a silicon single crystal doped with Ga by Czochralski method, characterized in that the method comprises adding Ga to a silicon melt in a crucible and then bringing the silicon melt into contact with a seed crystal, and pulling up the seed crystal while rotating it, to thereby prepare a silicon single crystal rod. The silicon single crystal, although it has a high oxygen concentration like a conventional silicon single crystal by CZ method, can be used for manufacturing a solar cell which is free from the deterioration caused by light and exhibits very high efficiency for the conversion of light energy.

[続葉有]



[JP/JP]; 〒468-8511 愛知県名古屋市天白区久方2-12-1  
豊田工業大学内 Aichi (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(74) 代理人: 好宮幹夫(YOSHIMIYA, Mikio); 〒111-0041  
東京都台東区元浅草2丁目6番4号 上野三生ビル4F  
Tokyo (JP).

添付公開 類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(81) 指定国 (国内): AU, JP, KR, US.

---

(57) 要約:

本発明によれば、チョクラルスキー法で製造したドーパ剤としてGa (ガリウム) を添加したシリコン単結晶であって、抵抗率が $5\ \Omega \cdot \text{cm} \sim 0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ であるシリコン単結晶、およびチョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、ルツボ内のシリコン融液にGaを添加した後、該シリコン融液に種結晶を接触させ、これを回転しながら引き上げることによってシリコン単結晶棒を育成することを特徴とするGa添加シリコン単結晶の製造方法が提供される。

これにより、高い酸素濃度を有する単結晶であっても、光劣化を生じることなく光エネルギーの変換効率が非常に高い太陽電池を作製するためのシリコン単結晶およびシリコン単結晶ウェーハ、並びにそれらの製造方法が提供される。



## 明 細 書

## Ga 添加 CZ 単結晶およびウエーハ並びにその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、特に太陽電池の材料として有用なチョクラルスキー法（以下、Czochralski 法、CZ 法、引上げ法と記することがある。）で製造したシリコン単結晶、その製造方法及びそれを利用したシリコン単結晶太陽電池に関する。

## 10 背景技術

始めに太陽電池を構成する基板材料を基に、太陽電池の特性について説明する。太陽電池をその基板材料を基に分類すると、大きく分けて「シリコン結晶系太陽電池」「アモルファス（非晶質）シリコン系太陽電池」「化合物半導体系太陽電池」の 3 種類が挙げられ、更にシリコン結晶系太陽電池には「単結晶系太陽電池」と

15 「多結晶系太陽電池」がある。この中で太陽電池として最も重要な特性である変換効率が高い太陽電池は「化合物半導体系太陽電池」であり、その変換効率は 25% 近くに達する。しかし、化合物半導体系太陽電池は、その材料となる化合物半導体を作ることが非常に難しく、太陽電池基板の製造コスト面で一般に普及するには問題があり、その用途は限られたものとなっている。

20 なお、ここで「変換効率」とは、「太陽電池セルに入射した光のエネルギーに対し、太陽電池により電気エネルギーに変換して取り出すことができたエネルギーの割合」を示す値であり百分率（%）で表わされた値を言う。

化合物半導体系太陽電池の次に変換効率の高い太陽電池としては、シリコン単結晶系太陽電池が続き、その発電効率は 20% 前後と化合物半導体系太陽電池に近い変換効率を持ち、太陽電池基板も比較的容易に調達できることから、一般に普

25 及している太陽電池の主力となっている。さらに、変換効率は 5～15% 程度と前述の二つの太陽電池にはおよばないものの、太陽電池基板材料の製造コストが安価であるという点から、シリコン多結晶系太陽電池やアモルファスシリコン系太陽電池等も実用化されている。

次に、一般的なシリコン単結晶系太陽電池の製造方法を簡単に説明する。まず、太陽電池セルの基板となるシリコンウエーハを得るために、チョクラルスキー法或いは浮遊帯域熔融法（以下、FZ法、Floating zone法と記することがある。）により、円柱状のシリコン単結晶のインゴットを作る。更に、このインゴットをスライスして例えば厚さ300  $\mu$ m程度の薄いウエーハに加工し、ウエーハ表面を薬液でエッチングして表面上の加工歪みを取り除くことによって太陽電池となるウエーハ（基板）が得られる。このウエーハに不純物（ドーパント）の拡散処理を施してウエーハの片側にPN接合面を形成した後、両面に電極を付け、最後に太陽光の入射側表面に光の反射による光エネルギーの損失を減らすための反射防止膜を付けることで太陽電池が完成する。

昨今、太陽電池は環境問題を背景に、クリーンエネルギーの一つとして需要は拡大しつつあるが、一般の商用電力と比較してエネルギーコストの高いことがその普及の障害となっている。シリコン結晶太陽電池のコストを下げるのには、基板の製造コストを下げる一方でその変換効率を更に高めることが必要である。このため、単結晶系太陽電池の基板にはいわゆる半導体素子を作製するためのエレクトロニクス用としては適合しない、或いは単結晶棒の中で製品とはならないコーン部分、テール部分等を原料として用いることで基板材料のコストを下げるが行われてきた。しかし、このような原料の調達是不安定で量にも限界があり、今後のシリコン単結晶系太陽電池の需要拡大を考えると、このような方法では、必要とする量の太陽電池基板を安定して生産することは難しい。

また太陽電池においては、より大電流を得るために、より大面積の太陽電池を製造することが重要である。大面積の太陽電池を製造するための基板材料となる大直径シリコンウエーハを得る方法としては、大直径のシリコン単結晶を容易に製造することができ、製造される単結晶の強度にも優れたCZ法が適している。そのため、太陽電池用シリコン結晶の製造はCZ法によるものが主流となっている。

また、その一方で単結晶系太陽電池の基板材料となるシリコンウエーハとしては、その特性の一つである基板ライフタイム（以下、Lifetime、LTと記することがある。）の値が10  $\mu$ s以上でなければ太陽電池基板として利用することは

できず、更には、変換効率の高い太陽電池を得るためには基板ライフタイムは好ましくは $200\mu s$ 以上であることが要求されている。

しかし、現在の単結晶棒製造方法の主流であるCZ法で作った単結晶は、太陽電池に加工した際に太陽電池セルに強い光を照射すると太陽電池基板のライフタイムの低下が起こり、光劣化を生じるために十分な変換効率を得ることができず、太陽電池の性能の面でも改善が求められている。

このCZ法シリコン単結晶を用いて太陽電池を作った時に、強い光を太陽電池セルに当てるとライフタイムが低下し光劣化が起こる原因は、単結晶基板中に存在するボロンと酸素による影響であることが知られている。現在、太陽電池として用いられているウエーハの導伝型はP型が主流であり、通常このP型ウエーハにはボロンがドーパントとして添加されている。そして、このウエーハの材料となる単結晶棒は、CZ法(MCZ法磁界下引上げ法(以下、Magnetic field applied CZ法と記することがある。))を含む)、あるいはFZ法によって製造することができるが、FZ法では単結晶棒の製造コストがCZ法に比べ高いことに加えて、前述のようにCZ法の方が大直径のシリコン単結晶を製造し易いことから、現在

はもっぱら比較的低コストで大直径の単結晶を作ることができるCZ法によって製造されている。

しかし、CZ法によって製造される結晶中には高濃度の酸素が存在し、このためP型CZ法シリコン単結晶中のボロンと酸素によってライフタイム特性に影響を与え光劣化が生じると言う問題点がある。

#### 発明の開示

本発明は、このような問題点に鑑みなされたもので、高い酸素濃度を有する単結晶であっても、光劣化を生じることなく光エネルギーの変換効率が非常に高い太陽電池を作製するためのシリコン単結晶およびシリコン単結晶ウエーハ、並びにそれらの製造方法を提供することを目的としている。

本発明は、上記の目的を達成するために為されたもので、本発明は、Gaを添加したシリコン単結晶であって、抵抗率が $5\Omega\cdot cm\sim 0.1\Omega\cdot cm$ であることを特徴とする前記シリコン単結晶である。

あるいは、本発明は、Gaを添加したシリコン単結晶であって、結晶中に含まれるGaの濃度が $5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3 \sim 3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ であることを特徴とする前記シリコン単結晶である。

これは太陽電池の基板としては、低抵抗率でライフタイムの高い基板が望まれるが、基板ウエーハの抵抗率が極度に低いものは、基板内部にオージェ（Auger）再結合による少数キャリアのライフタイム（寿命）の低下が発生し変換効率が低下する。従って、本発明のシリコン単結晶中に含まれるガリウムの量は、抵抗率が $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となるようにするか、あるいは、ガリウムの濃度は $5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とするのが好ましい。なお、本発明では、基板内で生ずるこのようなキャリアのライフタイムを基板ライフタイム、あるいは単にライフタイムという。

また、その一方で基板抵抗率が高すぎても問題が生じる。基板抵抗率が高くなると、太陽電池とした際に太陽電池セルの内部抵抗により電力が消費され、同様に変換効率が低下するためである。これらの理由により、太陽電池の基板材料として用いるのであれば、抵抗率が $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $2.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となるようにするか、または単結晶棒中のガリウムの濃度は $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上とするのが良い。

そして、本発明は、Gaを添加したシリコン単結晶であって、単結晶中の格子間酸素濃度が $20 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ （ASTM' 79）以下であることを特徴とする前記シリコン単結晶である。

このように、本発明では結晶中に酸素が含まれても、Gaにより光劣化がおこらないので、結晶中に含まれる酸素濃度は通常のCZ法によって単結晶中に取り込まれる量を含有してもよく、特に $20 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下といった高濃度にしてもよい。したがって、無理に低酸素とする必要がなく、容易に製造することができるとともに、適度に酸素が含まれるために結晶強度が高いというメリットもある。

次に、本発明は、単結晶の直径が4インチ以上であることを特徴とする前記Ga添加シリコン単結晶である。

特に、基板に用いる単結晶の直径が大きくなると、CZ法或いはMCZ法で作

った結晶は高い酸素濃度を示す傾向があるため、変換効率が高い太陽電池を得ようとするのであれば、低酸素とするためにFZ法で単結晶を作るか、MCZ法の小直径単結晶を利用するのが一般的な方法であった。しかし、FZ法では最大で6インチを超える直径を持つ単結晶を作るとは極めて難しく、MCZ法でも直径4インチを越えると低酸素濃度の単結晶を製造するのは難しいことから、変換効率の高い太陽電池を得るためには直径の大きな単結晶は不向きとされてきた。

しかし、本発明のシリコン単結晶は、単結晶中に含まれる酸素濃度が前述のように高いものであっても安定した基板ライフタイムを得ることができるため、また、16インチあるいは20インチといった、現在利用されていないような直径の大きな単結晶棒であっても太陽電池の基板ウエーハとして利用することが可能であり、単結晶棒の直径によらず変換効率の高い太陽電池を容易に作ることができる。また、現在利用されていないような大直径ウエーハも太陽電池基板として用いることができるため、太陽電池そのものの大型化も可能であり、太陽電池の用途を更に広げることも十分可能である。

また、本発明は、前記Gaを添加したシリコン単結晶をスライスして得られる、チョクラルスキー法で製造したGa添加シリコン単結晶ウエーハである。

このような、Gaをドーブしたシリコン単結晶ウエーハを太陽電池の基板材料として用いれば、結晶に含まれる酸素の影響により生じるライフタイムの低下を抑制できるため、たとえ高酸素濃度の単結晶ウエーハであっても、太陽電池として必要とされる高いライフタイムを得ることが可能である。これによって、抵抗率の低いセルであっても適切なライフタイムを得ることができるため、高い酸素濃度の基板ウエーハを用いた太陽電池でも、変換効率を損なうことなく性能の高い太陽電池が製造可能となった。また、適度に酸素が含有されていることにより、ウエーハ強度が高いという使用上のメリットも得られる。

なお、本発明のGa添加シリコン単結晶ウエーハを太陽電池基板とするには、その抵抗率は $5\ \Omega \cdot \text{cm} \sim 0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは $2.0\ \Omega \cdot \text{cm} \sim 0.2\ \Omega \cdot \text{cm}$ であるか、あるいはウエーハ基板中に含まれるGa濃度は $5 \times 10^{17}\ \text{atoms} / \text{cm}^3 \sim 3 \times 10^{15}\ \text{atoms} / \text{cm}^3$ 、より好ましくは $1.5 \times 10^{17}\ \text{atoms} / \text{cm}^3 \sim 7 \times 10^{15}\ \text{atoms} / \text{cm}^3$ であるのが好まし

い。

ウエーハの抵抗率が  $5 \Omega \cdot \text{cm}$  より大きい、またはウエーハ内の  $\text{Ga}$  濃度が  $3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  より小さいウエーハを太陽電池基板として用いた場合には、ウエーハの抵抗率が必要以上に高くなり、基板を太陽電池に加工しても太陽電池の内部抵抗により電力が消費され、太陽電池の変換効率が低下することがある。また、ウエーハの抵抗率が  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$  より小さい、または基板中の  $\text{Ga}$  の濃度が  $5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$  より大きい場合には、基板抵抗率が極端に低下するため基板内部にオージェ再結合による少数キャリアのライフタイムの低下が発生して、同様にセルの変換効率が悪化してしまうことがある。

5 従って、太陽電池基板として用いるウエーハは、抵抗率が  $5 \Omega \cdot \text{cm} \sim 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$  のものか、あるいは、その基板中に含まれるガリウムの濃度が  $5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3 \sim 3 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$  の範囲のものを使用するのが良い。

また、本発明の  $\text{Ga}$  を添加したシリコン単結晶ウエーハに含まれる格子間酸素濃度は、 $20 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$  (ASTM '79) 以下とするのが好ましい。すなわち、 $\text{Ga}$  をドーブした太陽電池基板に含まれる酸素濃度は、通常の CZ 法で製造した単結晶と同程度の酸素濃度であれば問題なく、単結晶育成時に結晶中に取り込まれる値、即ちシリコンの融点近くにおける酸素の固溶度以内の酸素濃度を持ったシリコンウエーハであればよい。

20 そして、酸素濃度が  $20 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$  を越えるようなシリコン単結晶ウエーハを得るには高酸素濃度のシリコン単結晶棒が必要になるが、必要以上に高い酸素濃度の単結晶棒を得るには、単結晶育成時のルツボ回転を高速にする等、単結晶棒を育成し難い製造条件を選択する必要がある。このような育成条件下では、単結晶の成長途中で単結晶にスリップ転位が生じたり、真っ直ぐに

25 単結晶を引き上げることができず結晶が変形するなどして、太陽電池基板に加工できない結晶ができることもあるため、ウエーハの製造コストが高くなり経済的なメリットを得ることが難しくなる。従って、本発明で用いるウエーハの酸素濃度は、 $20 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$  以下とするのが好ましい。

このように、本発明の  $\text{Ga}$  添加シリコン単結晶および  $\text{Ga}$  添加シリコン単結晶



ウェーハは、太陽電池用とした場合に特に有用である。

また、このようなGa添加シリコン単結晶あるいはGa添加シリコン単結晶ウェーハから作製されたシリコン単結晶太陽電池は、安価で高いエネルギー変換効率を有するものとすることができる。

- 5      すなわち、例えばCZ法により育成したGaドープシリコン単結晶棒を加工して太陽電池用基板とし、そのウェーハから太陽電池を作れば、単結晶育成時に結晶中に取り込まれる酸素に影響されることなく、安定した変換効率を有する太陽電池を作製することができる。Gaドープシリコン単結晶を太陽電池の材料として用いれば、酸素の濃度に影響されることなく基板ライフタイムを安定させられるので、太陽電池セルの抵抗率が低くても変換効率の良い太陽電池が作製できる。

- 10      これまでのボロンドープCZ法単結晶は、抵抗率が低くなるとそれに併せてライフタイムが低下してしまい、変換効率が高く抵抗率の低い太陽電池を製造することができなかった。しかし、本発明のGaドープCZ法シリコン単結晶およびシリコン単結晶ウェーハを用いれば、変換効率が高い太陽電池を作ることができる。

15      この場合、前記シリコン単結晶太陽電池であって、太陽電池セルの面積が $100\text{ cm}^2$ 以上であるものとすることができる。

- 20      このように、ガリウムをドープしたCZシリコン単結晶を太陽電池基板として用いれば、変換効率が高く光劣化による変換効率の低下も少なく、さらには大面積の太陽電池セルを低製造コストで製造することができるため、さらなる太陽電池コストの低減と需要の増大を見込むことができる。加えて、大面積であれば1つのセルから大電流が得られるので電力用としても有効である。

さらに、前記シリコン単結晶太陽電池であって、変換効率が20%以上であるものとすることができる。

- 25      このように、ガリウムをドープしたCZシリコン単結晶を太陽電池基板として用いれば、変換効率が高く光劣化による変換効率の低下も少ない太陽電池を得ることができ、その変換効率は20%以上であるものとすることができる。特に従来はセルの面積が $1000\text{ cm}^2$ 以上で変換効率が20%以上のものは実用化されていないが、本発明のシリコン太陽電池は、セル面積 $1000\text{ cm}^2$ 以上のもので

あっても、20%以上の変換効率を達成することができる。

さらに前記シリコン単結晶太陽電池であって、該シリコン単結晶太陽電池は宇宙用であるものとすることができる。

5 本発明のシリコン単結晶太陽電池は、Gaドープ単結晶から成るために宇宙空間内における種々の放射線の影響が小さく、ボロンドープ結晶のような急激な光劣化は見られない。したがって、本発明のシリコン単結晶太陽電池は宇宙用に適したものである。

また前記シリコン単結晶太陽電池であって、光劣化による変換効率の低下が0.5%以下であるものとすることができる。

10 このように本発明のシリコン単結晶太陽電池は変換効率が高く、光劣化による変換効率の低下がほとんどないので、電力用等の用途に極めて有効な太陽電池となる。

15 なお、ここで、光劣化による変換効率の低下とは、ソーラーシミュレータに用いられるハロゲンランプ等の定常光を30時間照射する前の変換効率から照射後の変換効率を引いたものである。

次に、本発明は、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、ルツボ内のシリコン融液にGaを添加した後、該シリコン融液に種結晶を接触させ、これを回転しながら引き上げることによってシリコン単結晶棒を育成することを特徴とするGa添加シリコン単結晶の製造方法である。

20 こうして、Ga添加シリコン単結晶を製造することができる。

この場合、ルツボ内の融液へのGaの添加は、あらかじめ高濃度のGaを添加したシリコン結晶棒を育成し、この高濃度Gaドープシリコン結晶棒を砕いて作ったドープ剤を用いて、シリコン融液にGaを添加するのが好ましい。

25 本発明でGaを添加した単結晶を製造する場合のGaをドープする方法として、多結晶シリコンを熔融する前、あるいは熔融したシリコン融液に、ガリウムを直接入れてもよいが、ガリウムを添加した単結晶を工業的に量産するのであれば、上記のように、一旦ドープ剤を調整した後にドープする方がよい。このような方法を用いれば効率良く作業を行なうことができる。これはガリウムの融点は30℃と低融点であり取扱いが難しいからである。従って、直接ガリウムをルツボ

に入れるよりも、ドーパ剤を作製した後にドーパする方法を用いることにより、Ga濃度を精度良く容易に調整することが可能であり、正確なドーパント濃度を得ることができる。また、ガリウムを直接シリコン融液に投入する場合と比べて、ドーパ剤そのものの取扱いも容易になるので、併せて作業性の向上にもつながるものである。

また、Ga添加単結晶棒を育成する際のルツボ回転数を30rpm以下とすることができる。

すなわち、単結晶育成中のルツボ回転数を変化させることにより石英ルツボ壁から溶出する酸素量を調節し、育成する単結晶に取り込まれる酸素量を制御することができる。しかし、ルツボの回転振動等によるシリコン融液面の波立ち等を考えると、Gaを添加したシリコン単結晶の育成と言えども、ルツボの回転数は最大でも30rpmが上限であり、引き上げる単結晶の目標酸素濃度に併せてこの値以下でルツボ回転速度を調整するのが望ましい。このルツボ回転の上限値は、引き上げる単結晶の直径、ルツボの大きさによらず一定で、所望の酸素濃度に合せてルツボ回転数を30rpm以下の範囲で調整して単結晶を育成すれば、単結晶の育成途中でスリップ転位を生じることなく、効率よく単結晶を成長させることができる。

また、Ga添加シリコン単結晶を育成する際の引上機の炉内圧を10～500mbarの範囲とするのが好ましい。

シリコン融液表面からは、常に石英ルツボ壁から溶出した酸素がSiO<sub>2</sub>のかたちで蒸発しており、シリコン融液中の酸素濃度を必要とする値に保つためにはチャンバー内の圧力を適切に調節する必要がある。炉内圧が10mbar以下ではシリコン融液からのSiO<sub>2</sub>の蒸発量が極端に多くなり石英ルツボから溶出する酸素の量が増え、石英ルツボ壁の劣化を加速し石英ルツボが長時間の操業に耐えられなくなってしまうため好ましくない。また、500mbar以上では、融液から蒸発したSiO<sub>2</sub>がチャンバー内に付着し易くなり、単結晶の育成を妨げるので必要以上に炉内圧を上げるのも好ましくない。Gaをドーパしたシリコン単結晶棒の育成にあたっては、製造する単結晶棒の品質に合わせて10～500mbarの範囲で炉内圧を選択するのが好ましい。

また、Ga添加単結晶を育成する際に引上機の炉内に流す不活性ガスの量を、  
10～500 l/minの範囲とするのが好ましい。

融液面上方から流す不活性ガスの量が500 l/min以上になると、融液表面に流れる不活性ガスにより融液表面から取り去られるSiOの量が増え、結果  
5 として石英ルツボ壁の劣化を加速してしまうことになる。また、シリコン融液面  
へ大量の不活性ガスが高速で当たることにより融液の波立ちも大きくなり単結晶  
棒の成長を阻害し、単結晶を引き上げることができなくなってしまうという問題も  
生じる得る。また、不活性ガスの量が10 l/min以下である場合は、融液面  
10 から蒸発するSiOの除去効果が小さくなり、ルツボ上端にシリコンの酸化物が  
析出する等、単結晶の育成するにあたり有転位化を生じさせるような原因が出て  
きてしまう。これらの理由により、単結晶育成にあたっては不活性ガスの流量は  
10～500 l/minの範囲で結晶の品質に併せてその流量を調整するのが好  
ましいものである。

また、Ga添加単結晶を育成する際に引上機の炉内に流す不活性ガスを、アル  
15 ギンとするのが好ましい。

単結晶の引上げにあたり、炉内を満たす不活性ガスとしてArガスを用いれば、  
Arガスは化学的に安定であり、また育成した単結晶の品質にも影響をおよぼす  
ことが少ないので、単結晶棒を太陽電池に加工した場合でも太陽電池として問題  
となるような品質の劣化を生じさせることがなく、安定した品質を持つ基板ウェ  
20 ーハを得ることができる。

本発明は、チョクラルスキー法で製造したシリコン単結晶およびシリコン単結  
晶ウェーハにGaをドーピングすることによって、たとえ高い酸素濃度を有する単結  
晶であっても、光劣化を生じることなく光エネルギーの変換効率が非常に高い太  
陽電池を作製するためのシリコン単結晶およびシリコン単結晶ウェーハとするこ  
25 とができる。また、大直径、低コスト化に寄与するとともに、結晶強度も高く耐  
久性にも優れたものを得ることが出来る。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明で使用したCZ法による単結晶引上げ装置の構成例図である。

図 2 は基板抵抗率と基板ライフタイムの関係を示したグラフである。

図 3 は低抵抗率における基板抵抗率と基板ライフタイムの関係を示したグラフである。

図 4 は基板抵抗率とその基板から作製された太陽電池の変換効率との関係を示したグラフである。

図 5 は基板抵抗率とその基板から作製された大面積太陽電池の変換効率との関係を示したグラフである。

図 6 は D L T S 測定の結果を示した図である。

図 7 は電子線の照射量に対する太陽電池の電流の減少の割合を示した図である。

10

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明者らは、太陽電池の基板材料として製造が比較的容易で量産可能であり、同時に太陽電池として変換効率の高い基板を得るためにはどのようにすれば良いかにつき鋭意研究、実験を繰り返し検討を加えた結果、本発明を完成させたものである。

即ち、本発明者らは、従来のボロンをドーパントとして加えた P 型の C Z 法によるシリコン単結晶から作製される太陽電池では、結晶中に酸素とボロンが同時に存在することで、太陽電池セルのバルク中に酸素とボロンに起因する深いエネルギー準位 ( d e e p   l e v e l または t r a p   l e v e l とも言う。) が形成され、この深いエネルギー準位に太陽電池内のキャリアが捕獲されるために、基板のライフタイムの低下が起こり光劣化が生ずることから、酸素とボロンが同時に存在する場合にのみ基板ライフタイムの低下が起こり、酸素またはボロン何れか一方のみではライフタイムの変化は起こらず、光劣化を生じない点に着目して本発明を完成した。

25

太陽電池基板は主に P 型シリコン単結晶ウェーハが用いられているが、ボロン以外の元素を用いて P 型シリコン単結晶を作ることができれば、例えば結晶内に酸素が存在しても基板ライフタイムの低下は起こらず光劣化の小さい太陽電池を製

造することができると考え、実験を繰り返した結果、ガリウムをドーパントとして添加してP型シリコン単結晶を引き上げて基板を作製し、これを用いた太陽電池では結晶中に高い濃度の酸素が存在してもライフタイムは常に安定で、光劣化を生じない太陽電池を作ることができることを確認した。

- 5       しかし、前述のようにウエーハの抵抗率が $5\ \Omega \cdot \text{cm}$ より大きいと、抵抗率が必要以上に高くなり太陽電池の内部抵抗により電力が消費され、太陽電池の変換効率が低下する。また、ウエーハの抵抗率が $0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ より小さいと、基板抵抗率が極端に低下するために基板内部にオージェ再結合による少数キャリアのライフタイムの低下が発生して、同様にセルの変換効率が悪化してしまう。従って、太陽電池基板として用いるウエーハは、抵抗率が $5\ \Omega \cdot \text{cm} \sim 0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ のもの、より好ましくは $2.0\ \Omega \cdot \text{cm} \sim 0.2\ \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲のもの、あるいはその基板中に含まれるガリウムの濃度が $5 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3 \sim 3 \times 10^{15}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ のもの、より好ましくは $1.5 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3 \sim 7 \times 10^{15}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ の範囲のものを使用するのが良いことを確認した。
- 10
- 15

これによりCZ法で製造したシリコン単結晶で高い酸素濃度を示すものであっても、光劣化を起こすことなく安定した高い変換効率を有する太陽電池を作ることが可能となり、シリコン単結晶太陽電池による発電コストを低減させることができる。その結果、太陽電池用シリコン原料のコスト問題の解決とクリーンエネルギーである太陽光発電の普及に寄与するところが大である。

20       

また、CZ法で作った単結晶であっても酸素濃度に影響されることなく安定した変換効率を得られるため、基板として用いるウエーハの直径も現在のものより大きいものを利用することができる。これまでは、ボロンをドーパした結晶直径が大きい単結晶は結晶中に含まれる酸素濃度が高いために、太陽電池基板の光劣化が生じたが、抵抗率が $5\ \Omega \cdot \text{cm} \sim 0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ となるような適量のガリウムを添加した単結晶を用いれば、直径の大きな単結晶基板であっても酸素濃度の影響を受けず高い変換効率を得られるため、今後さらに大型太陽電池セルを開発することも可能となった。しかも、適度に酸素が含有されるため、結晶強度が高くなり、加工性が良好となる上に、出来た太陽電池の耐久性も向上する。

25

さらに一般に、太陽電池は、長時間にわたって決められた電圧あるいは電流を取り出す必要があることから、実際に使用される場合には、太陽電池素子（セル）を複数個直列、あるいは並列につなぎ合わせてモジュール化し、目的とする電力を取り出せるようにしている。特に大きな電力を取り出すためには、多くの太陽電池素子をつなぎ合わせる必要があることから、太陽電池モジュールの簡略化、小型化、更には製造コストの低減を図る意味で太陽電池セルの面積が大きい方が有利であり、大型で変換効率の高い太陽電池セルを太陽電池モジュールの材料として用いることができれば、更なる太陽電池コストの低減と需要の増大を図ることができる。

しかし、従来は結晶中に含まれる酸素とボロン（ホウ素）の影響により、直径の大きなシリコン単結晶を太陽電池基板として用いたとしても、CZ法シリコン単結晶を使った太陽電池はそもそも太陽電池エネルギーの変換効率が低い上に、光劣化による変換効率の低下もあることから、大直径シリコン単結晶を製造するためのコストに見合った特性を持つ太陽電池を得ることが難しかった。

これに対し、抵抗率が $5\ \Omega \cdot \text{cm} \sim 0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ となるような適量のガリウムをドーブしたシリコン単結晶を太陽電池基板として用いれば、光劣化による変換効率の低下が小さく、変換効率の高い太陽電池を得ることができると同時に、結晶直径の大きなシリコン単結晶をCZ法で製造することができる。これにより、面積が $100\ \text{cm}^2$ 以上といった大型の太陽電池セルであっても、低コストで量産することが可能となり、光劣化が少なく高い変換効率を持つ特性と合わせて、更なる太陽電池コストの低減と需要の増大を見込むことができる。

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

まず、本発明で使用するCZ法による単結晶引き上げ装置の構成例を図1を参照して示す。

単結晶引き上げ装置100は原料を溶融するルツボ102を収容するボトムチャンバー101と、引き上げた単結晶を収容し取り出すトップチャンバー110から構成されている。そしてトップチャンバー110の上部には単結晶を引き上げるためのワイヤー巻き取り機構109が備えつけられており、単結晶の育成に従ってワイヤー1を巻き下ろしたり、巻き上げたりを行っている。そして、

このワイヤー 1 の先端には、シリコン単結晶を引き上げるため種結晶 S が種ホルダ 2 2 に取り付けられている。

一方、ボトムチャンバー 1 0 1 内のルツボ 1 0 2 は内側を石英 1 0 3、外側を黒鉛 1 0 4 で構成されており、このルツボ 1 0 2 の周囲にはルツボ内に仕込まれた多結晶シリコン原料を溶かすためのヒータ 1 0 5 が配置されており、さらにヒータは断熱材 1 0 6 で囲われている。そしてルツボ内部にはヒータで加熱することによって溶解されたシリコンの融液 L が満たされている。そして、このルツボは回転動、上下動することが可能な支持軸 1 0 7 により支持されており、そのための駆動装置 1 0 8 がボトムチャンバー下部に取り付けられている。他に、炉内に導入される不活性ガスを整流するための整流筒 2 を用いてもよい。

次に、上記装置を用いたシリコン単結晶の製造方法について説明する。まず最初に、多結晶シリコン原料とドーパ剤である G a を石英ルツボ 1 0 3 内に入れ、ヒータ 1 0 5 で加熱して原料を熔融する。本形態では G a を多結晶原料と一緒に熔融前にルツボに入れたが、量産にあたっては精細な濃度調整が必要となることから、高濃度の G a ドープシリコン単結晶を作製し、それを細かく砕いてドーパ剤を作製し、これを多結晶シリコンを熔融した後に所望濃度になるよう調整して投入するのが望ましい。

次に、多結晶シリコン原料が全て溶けたら、引上げ機構のワイヤー 1 先端に単結晶棒を育成するための種結晶 S を取り付け、ワイヤー 1 を静かに巻き降ろして種結晶先端をシリコン融液 L に接触させる。このときルツボ 1 0 2 と種結晶 S は互いに逆方向に回転しており、また引上機内部は減圧状態にあり炉内上部から流された、例えばアルゴン等の不活性ガスで満たされた状態にある。

種結晶周囲の温度が安定したら、種結晶 S とルツボ 1 0 2 を互いに逆方向に回転させながら静かにワイヤー 1 を巻き取り種結晶の引き上げを開始する。そして、種結晶に生じているスリップ転位を消滅させるためのネッキングを実施する。ネッキングをスリップ転位が消滅する太さ、長さまで行なったら、徐々に径を拡大して単結晶のコーン部を作製し、所望の直径まで拡張する。所定直径までコーン径が広がったところで、単結晶棒の定径部（直胴部）の作製に移行する。この時、ルツボの回転速度、引上げ速度、チャンバー内の不活性ガス圧力、流量等は、育



成する単結晶に含まれる酸素濃度に合わせて適宜調整する。また、結晶直径は、温度と引上げ速度を調整することによって制御される。

5 単結晶直胴部を所定の長さ引上げたら、今度は結晶直径を縮径しテール部を作製したのち、テール先端をシリコン融液面から切り離し、育成したシリコン単結晶をトップチャンバー 110 まで巻き上げて、結晶が冷えるのを待つ。単結晶棒が取り出し可能な温度まで冷却されたら、引上機から取り出し、結晶をウエーハに加工する工程に移る。

10 加工工程では、まずコーン部とテール部を切断し単結晶棒の周囲を円筒研削し、適当な大きさのブロックに切断加工する。そして、この適当な大きさにした単結晶ブロックをスライサーによりスライスして、ウエーハ状にした後、必要に応じて面取り、ラッピング等を施し、さらにエッチングによって加工歪みを取り除き太陽電池基板となるウエーハを作製する。また、この時同時に基板ライフタイム測定用のサンプルウエーハも切り出して、ライフタイムの測定を行なっている。この時のライフタイムの測定方法は、次の通りである。

15 1. 基板ライフタイムの測定方法：

1) 測定用基板： 厚み 2 ~ 3 mm 又は厚さ 250 ~ 400  $\mu$ m のウエーハ  
2) 前処理条件： スライスウエーハを HF : HNO<sub>3</sub> = 5% : 95% の混酸で処理し、両面のスライス損傷層をエッチング除去した後、洗浄を行い、その後、ウエーハ表面に AM (Air Mass) 1.5 の条件下で定常光を 30 時間照  
20 射した後で、HF にて表面の自然酸化膜を除去する。引き続き、ヨウ素、エタノール混合溶液を使ったケミカル・パッシベーション (CP) 処理を施して、結晶表面のキャリア再結合を低減したものとする。

3) ライフタイム測定方法： マイクロ波-PCD 法 (光導伝度減衰法) を用いて基板ライフタイムの測定を行う。

25 更に、上記測定で用いた同じ結晶から複数枚のウエーハを切り出して高変換効率セルである RP-PERC (Random Pyramid - Passivated Emitter and Rear Cell) 型太陽電池セルを作製し、太陽電池の変換効率の測定を行なった。変換効率の測定方法は、次の通りである。

## 2. 太陽電池の変換効率の測定方法：

1) セル形状 : R P - P E R C 型セル

2) 測定方法 : 25℃に温度調節された測定台に太陽電池セルをのせ、ハ  
ロゲンランプを光源としたソーラーシミュレータでAM (エアマス) 1.5の条  
件下で定常光をセルに照射し、セルから取り出すことができた電圧と電流を測定  
して、太陽電池の変換効率を算出した。なお、本発明による変換効率とは、下式  
で定義された値を言う。

[変換効率] = [セル単位面積当たりから取り出すことができた電力] / [セル  
単位面積あたりに照射された光エネルギー] × 100 (%)

## 3. 抵抗率の測定方法：

また、抵抗率の測定は単結晶から所定のサンプルを切り出して、窒素雰囲気下  
650℃、20分のドナー消滅熱処理を行なった後に四探針法を用いて測定を行  
なった。

以下、本発明の具体的な実施の形態を実施例および比較例を挙げて説明するが、  
本発明はこれらに限定されるものではない。

### (実施例1)

まず、チョクラルスキー法によりGaを添加したシリコン単結晶棒の製造を行  
った。

まず、Ga = 0.167 gを計量し、原料となる多結晶シリコンと一緒に石英  
ルツボに仕込んだ。この時、ルツボに仕込んだ多結晶シリコン原料は20 kgで  
あった。その後、ヒータを昇温して原料を熔融し、全ての原料が融けおわったと  
ころで種結晶を融液表面に接触させて、これを回転しながら引き上げることで直  
径4インチのP型単結晶棒を製造した。なお、この時使用した石英ルツボの口径  
(直径)は、12インチのものを使用した。

この時の単結晶棒の主な製造条件は、以下のようにした。

引上げ速度 : 1.5 ~ 0.9 mm/minまで徐々に低下させていった。

ルツボ回転速度 : 9 ~ 21 rpmの範囲で変化させた。

炉内雰囲気ガス： アルゴンガスを  $20\text{ l/min}$  チャンバー上部から融液面方向に流した。

炉内圧： チャンバー内の圧力は、 $20\text{ mbar}$  とした。

上記のような製造方法、および製造条件により、結晶直径 4 インチ、引上げ重量  $18\text{ kg}$ 、導電型 P 型、結晶方位  $\langle 100 \rangle$  の Ga 添加シリコン単結晶棒を製造することができた。

同一条件で 3 本の結晶を引き上げて、その酸素濃度、抵抗率、基板ライフタイムを測定したところ、酸素濃度は、 $15 \sim 16 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$  と高酸素であった。また、抵抗率／基板ライフタイムは、図 2 に示す通りとなった（黒丸プロット）。尚、3 本の結晶の内 1 本は石英ルツボへの Ga 添加量を  $0.167\text{ g}$  としたが、他の 2 本は Ga 添加量を変え、3 本の結晶で約  $20\text{ }\Omega \cdot \text{cm} \sim 0.5\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$  の抵抗率範囲となるように引上げた。

この図 2 からわかるように、Ga を添加した基板では結晶中の酸素濃度が高いにも関わらず、また抵抗率が下がっても基板ライフタイムの低下はほとんど見られず、安定した特性を示していることを確認した。

次に、上記で用いた試料の中で抵抗率の低いものを選んで  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  角、厚さ  $250\text{ }\mu\text{m}$  の太陽電池セルを作製し、その変換効率を測定したところ、表 1 のような結果が得られた。

表 1 に示したように、酸素濃度の高いウエーハを用いたにも係らず、変換効率は  $21.1\%$  と高い値を示しており、効率よく光エネルギーを電気エネルギーに変換していることがわかる。また、太陽電池セルに 30 時間以上光を照射した後の変換効率も殆ど変化することなく初期値と同じ  $21.1\%$  と安定した変換効率を示しており、Ga ドープ基板を用いた太陽電池は、基板酸素濃度が高くとも FZ 法或いは MCZ 法で製造した低酸素濃度基板太陽電池と同じ良好な特性が得られることを確認した。

(表 1)

	製造方法	品 種 [ドーパ 剤]	酸 素 濃 度 : ASTM'79 ( $\times 10^{17}$ atoms/cm <sup>3</sup> )	抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	セル面積	変 換 効 率	
						[光劣化前](%)	[光劣化後](%)
実施例 1	C Z 法	G a	1 5 . 2	3 . 4	2cm $\times$ 2cm	2 1 . 1	
実施例 2			1 5 . 2	0 . 4	10cm $\times$ 10cm	2 0 . 2	
比較例 1		B	1 0 . 4	0 . 8	2cm $\times$ 2cm	2 0 . 5	1 8 . 7
比較例 4			1 0 . 4	0 . 8	10cm $\times$ 10cm	1 9 . 8	1 7 . 9
比較例 2	M C Z 法	B	1 . 2 0	1 . 2	2cm $\times$ 2cm	2 0 . 7	
比較例 3	F Z 法	B	0 . 0 8	4 . 4	2cm $\times$ 2cm	2 1 . 0	

## (実施例 2)

次に実際に G a をドーパしたシリコン単結晶基板を用いて、実用可能な大型太陽電池セルを作ることができるかを確認するため、口径 18 インチの石英ルツボを用いて G a をドーパした直径 6 インチの C Z シリコン単結晶を育成し、この単結晶をもとに太陽電池となる基板を作製した。

そして、この基板からシリコン単結晶太陽電池セルとしては大型の、10 cm $\times$ 10 cm 角 (セル面積 100 cm<sup>2</sup>)、厚さ 250  $\mu$ m の太陽電池セルを作製し、その変換効率を測定した。測定結果は、表 1 に併記した。

表 1 に示したように、G a ドーパシリコン単結晶を用いた太陽電池では、定常光を 30 時間照射する前と照射した後での変換効率にほとんど差はなく、光劣化を生じ難いことがわかる。また、変換効率も 20.2% と非常に良好な値を示しており、高効率で大型の太陽電池セルが得られたことを確認した。

15

## (実施例 3)

実施例 2 と同様に G a をドーパした直径 6 インチの C Z シリコン単結晶を複数本育成した。G a 濃度が高く基板抵抗率が 1.3  $\Omega \cdot \text{cm}$  以下の部分から複数枚

のウェーハを切り出して、基板ライフタイムを測定した。その結果を図3に示す。

図3からわかるようにガリウムドープ結晶では低抵抗率でもライフタイムの低下が少ない

また、基板抵抗率が  $0.08 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$  の部分から複数枚のウェーハ（厚さ  $380 \mu\text{m}$ ）を切り出して  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  角の太陽電池を作製し、その変換効率を測定した。その結果を図4に示す。

図4からわかるようにGaドープ基板で  $0.1 \Omega \cdot \text{cm} \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$  の抵抗率範囲のものから作製された太陽電池は比較的高い変換効率を示す。特に  $0.2 \Omega \cdot \text{cm} \sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$  ではほぼ20%以上と高い変換効率を得られた。

さらに、基板抵抗率が  $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$  から  $1.3 \Omega \cdot \text{cm}$  の部分から厚さ  $380 \mu\text{m}$  のウェーハを複数枚切り出して  $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$  角の太陽電池を作製し、その変換効率を測定した。その結果を図5に示すが、大面積の太陽電池でも20%以上の高い変換効率を得られた。尚、これらの太陽電池は定常光を30時間照射しても変換効率の低下が見られなかった。

15

#### （実施例4）

実施例1で用いたガリウムドープCZ結晶の抵抗率が  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  程度の部分からウェーハを切り出して、ウェーハに  $1 \text{ MeV}$  の電子線を  $3 \times 10^{16} / \text{cm}^2$  照射した後に、DLTS（Deep Level Transient Spectroscopy）測定を行った。

DLTS測定の結果を図6に示す。図6からわかるように、ガリウムドープ結晶（実線で示す）では  $100 \sim 110 \text{ K}$  近くにピークとして表われるドナーの発生はほとんど検出されない。またガリウムドープ結晶では  $175 \text{ K}$  近くにピークとして表われるライフタイムを低下させる再結合中心がごくわずかししか検出されなかった。ガリウムドープ結晶では、電子線照射によるライフタイムの低下が極めて小さいことが確認された。

25

また、DLTSを測定した結晶に近い部位から切り出したウェーハ（厚さ  $250 \mu\text{m}$ 、 $2 \times 2 \text{ cm}$  角）から太陽電池を製作し、 $1 \text{ MeV}$  の電子線を照射し、電子線の照射量に対する電流の減少の割合を調査した。その結果を図7に示す。

図7からわかるように、ガリウムドープ結晶では電流の減少の割合が小さく、

照射量が  $1 \times 10^{18} / \text{cm}^2$  でも 20% 程度の電流の減少が見られた程度であった。ガリウムドープ結晶から製造された太陽電池は電子線照射による劣化が少なく、宇宙用太陽電池として適していることが確認された。

- 5      次に、上記の実施例と比較を行なうために、FZ法、MCZ法、CZ法のそれぞれの製造方法で作製した一般的な太陽電池の材料であるボロンドープ基板を用いて太陽電池を作り、Gaドープ基板を用いた太陽電池との比較を行なった。

(比較例1)      CZ法で製造したボロン添加シリコン単結晶

- 10      通常のCZ法で、低酸素濃度となる条件で、直径4インチの単結晶棒を抵抗率の範囲が約  $20 \Omega \cdot \text{cm}$  ~ 約  $0.8 \Omega \cdot \text{cm}$  となるように6本引き上げて、その酸素濃度、抵抗率、基板ライフタイムを測定したところ、酸素濃度は、 $10 \sim 15 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$  の範囲であった。また、抵抗率/基板ライフタイムは、図2に示す通りとなった(白丸プロット)。

- 15      この中で酸素濃度と抵抗率が最も低い基板ウェーハから  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  角、厚さ  $250 \mu\text{m}$  の太陽電池を作製し、光照射前後の変換効率を測定した。測定結果は、表1に併記した。

表1から明らかであるように、CZ法で製造したボロンドープ基板を用いた太陽電池では、低酸素としているにもかかわらず、光劣化により発電効率が 1.8%

- 20      程度も低下しており、変換効率の高い性能の安定した太陽電池を造るのが難しいことがわかる。

(比較例2)      MCZ法で製造したボロン添加シリコン単結晶

- 25      MCZ法で、きわめて低酸素濃度となる条件で、直径4インチの単結晶棒を3本引き上げて、その酸素濃度、抵抗率、基板ライフタイムを測定したところ、酸素濃度は、 $1.0 \sim 1.8 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$  と極低酸素であった。また、抵抗率/基板ライフタイムは、図2に示す通りとなった(白角プロット)。

この中で酸素濃度と抵抗率が最も低い基板ウェーハから  $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  角、厚さ  $250 \mu\text{m}$  の太陽電池を作製し、光照射前後の変換効率を測定した。測定結果

は、表 1 に併記した。

表 1 から明らかであるように、MCZ 法で製造したボロンドープ基板を用いた太陽電池では、極低酸素としているため、光劣化はほとんど生じない。ただし、MCZ 法で極低酸素としているため、極めて高コストである。また、MCZ 法であつても、高酸素にすれば光劣化が生じることが確認された。

(比較例 3) FZ 法で製造したボロン添加シリコン単結晶

FZ 法で、直径 4 インチの単結晶棒を 2 本引き上げて、その酸素濃度、抵抗率、基板ライフタイムを測定したところ、酸素濃度は、 $0.1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$  以下とほとんど含有されていなかった。また、抵抗率／基板ライフタイムは、図 2 に示す通りとなった（三角プロット）。

この中の 1 本を用いて、 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$  角、厚さ  $250 \mu\text{m}$  の太陽電池を作製し、光照射前後の変換効率を測定した。測定結果は、表 1 に併記した。

表 1 から明らかであるように、FZ 法で製造したボロンドープ基板を用いた太陽電池では、ほとんど酸素が含有されていないため、光劣化はほとんど生じない。ただし、極めて高コストであり、大直径のものを得ることが難しい。また、結晶強度が低く、耐久性に問題があった。

(比較例 4) ボロン添加 CZ シリコン単結晶から製造された大型セル

Ga の代わりにボロンをドーピングした他は実施例 2 と同様に、通常の CZ 法で直径 6 インチのシリコン単結晶を製造し、このシリコン単結晶から  $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$  角、厚さ  $250 \mu\text{m}$  の大型太陽電池セルを作製し、その変換効率を測定した。測定結果は、表 1 に併記した。

表 1 から明らかであるように、CZ 法で製造したボロンドープ基板を用いて大型のセルを作製した太陽電池の変換効率は、光劣化前では 19.8% と比較的高い変換効率を示していたが、30 時間の定常光照射後は光劣化により 17.9% まで変換効率が低下してしまい、安定して 20% を超えるような変換効率を得ることができなかった。

(比較例 5)

実施例 4 の比較として、比較例 1 で用いたボロンドープ C Z 結晶からウェーハを切り出して  $1 \text{ MeV}$  の電子線を  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^2$  照射した後に、DLTS の測定を行った。

5 DLTS 測定の結果を図 6 に併記した。図 6 からわかるように、ボロンドープ結晶 (破線で示す) では  $100 \sim 110 \text{ K}$  近くにドナーの発生が見られた。またボロンドープ結晶では  $175 \text{ K}$  近くにライフタイムを低下させる再結合中心が高密度に発生していた。ボロンドープ結晶では電子線照射によりライフタイムが大幅に低下することがわかる。

10 また、DLTS を測定した結晶に近い部位から切り出したウェーハ (厚さ  $250 \mu\text{m}$ 、 $2 \times 2 \text{ cm}$  角) からの太陽電池を製作し、 $1 \text{ MeV}$  の電子線を照射し、電子線の照射量に対する電流の減少の割合を調査した。その結果を図 7 に併記した。

図 7 からわかるように、ボロンドープ結晶では照射量の増加とともに電流が減少し、照射量が  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^2$  では急激な電流の減少が見られ発電が停止した。ボロンドープ結晶ではキャリアの再結合中心となる深い準位形成に伴ってライフタイムが低下するとともに、酸素とボロンの欠陥がドナーの発生を誘起し、ドナー濃度の増加とともに本来 p 型である結晶が n 型に反転してしまうために発電が停止したものと考えられる。

20

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

25 例えば、上記説明においては、主に通常のチョクラルスキー法によって Ga 添加シリコン単結晶を製造する場合につき説明したが、本発明は MCZ 法にも適用できるものであり、本発明の特許請求の範囲に記載したチョクラルスキー法には、この MCZ 法も含まれるものである。すなわち、MCZ 法においても、大直径、高酸素のシリコン単結晶を得る場



合には、本発明でGaをドーピングするのが有効であることは言うまでもない。

## 請 求 の 範 囲

1. チョクラルスキー法で製造したドーブ剤としてGa（ガリウム）を添加したシリコン単結晶であって、抵抗率が $5\ \Omega \cdot \text{cm} \sim 0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とするシリコン単結晶。

2. チョクラルスキー法で製造したドーブ剤としてGaを添加したシリコン単結晶であって、結晶中に含まれるGaの濃度が $5 \times 10^{17}\ \text{atoms} / \text{cm}^3 \sim 3 \times 10^{15}\ \text{atoms} / \text{cm}^3$ であることを特徴とするシリコン単結晶。

10

3. 前記Gaを添加したシリコン単結晶であって、単結晶中の格子間酸素濃度が $20 \times 10^{17}\ \text{atoms} / \text{cm}^3$ （ASTM' 79）以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のシリコン単結晶。

15 4. 前記単結晶の直径が4インチ以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のGa添加シリコン単結晶。

5. 請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のシリコン単結晶をスライスして得られる、チョクラルスキー法で製造したGa添加シリコン単結晶ウエーハ。

20

6. 請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のGa添加シリコン単結晶であって、該シリコン単結晶は太陽電池用であることを特徴とするシリコン単結晶。

25 7. 請求項5に記載のGa添加シリコン単結晶ウエーハであって、該ウエーハは太陽電池用であることを特徴とするシリコン単結晶ウエーハ。

8. 請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のGa添加シリコン単結晶から作製されたシリコン単結晶太陽電池。

9. 請求項 5 に記載の G a 添加シリコン単結晶ウエーハから作製されたシリコン単結晶太陽電池。

5 10. 請求項 8 または請求項 9 に記載のシリコン単結晶太陽電池であって、太陽電池セルの面積が  $100\text{ cm}^2$  以上であることを特徴とするシリコン単結晶太陽電池。

10 11. 請求項 8 ないし請求項 10 のいずれか 1 項に記載のシリコン単結晶太陽電池であって、変換効率が 20 % 以上であることを特徴とするシリコン単結晶太陽電池。

12. 請求項 8 ないし請求項 11 のいずれか 1 項に記載のシリコン単結晶太陽電池であって、該シリコン単結晶太陽電池は宇宙用であることを特徴とするシリコン単結晶太陽電池。

15

13. 請求項 8 ないし請求項 12 のいずれか 1 項に記載のシリコン単結晶太陽電池であって、光劣化による変換効率の低下が 0.5 % 以下であることを特徴とするシリコン単結晶太陽電池。

20 14. チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法において、ルツボ内のシリコン融液に G a を添加した後、該シリコン融液に種結晶を接触させ、これを回転しながら引き上げることによってシリコン単結晶棒を育成することを特徴とする G a 添加シリコン単結晶の製造方法。

25 15. 前記ルツボ内の融液への G a の添加は、あらかじめ高濃度の G a を添加したシリコン結晶棒を育成し、この高濃度 G a ドープシリコン結晶棒を砕いて作ったドーパ剤を用いて、シリコン融液に G a を添加することを特徴とする請求項 14 に記載の G a 添加シリコン単結晶の製造方法。

16. 単結晶棒を育成する際のルツボ回転数を30rpm以下とすることを特徴とする請求項14または請求項15に記載のGa添加シリコン単結晶の製造方法。

5 17. 単結晶を育成する際の引上機の炉内圧を10～500mbarの範囲とすることを特徴とする請求項14ないし請求項16のいずれか1項に記載のGa添加シリコン単結晶の製造方法。

10 18. 単結晶を育成する際に引上機の炉内に流す不活性ガスの量を、10～500l/minの範囲とすることを特徴とする請求項14ないし請求項17のいずれか1項に記載のGa添加シリコン単結晶の製造方法。

19. 単結晶を育成する際に引上機の炉内に流す不活性ガスを、アルゴンとすることを特徴とする請求項14ないし請求項18のいずれか1項に記載のGa添加シリコン単結晶の製造方法。

図 1

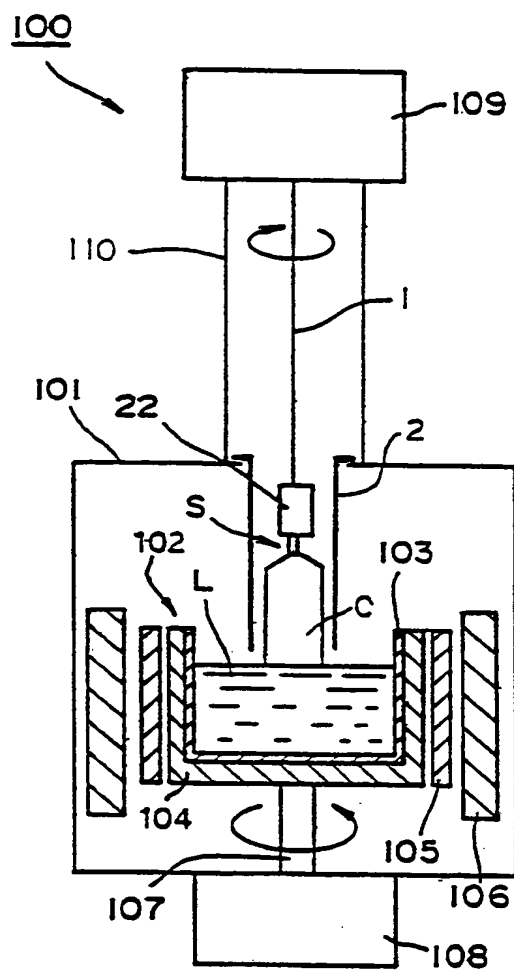




図 2

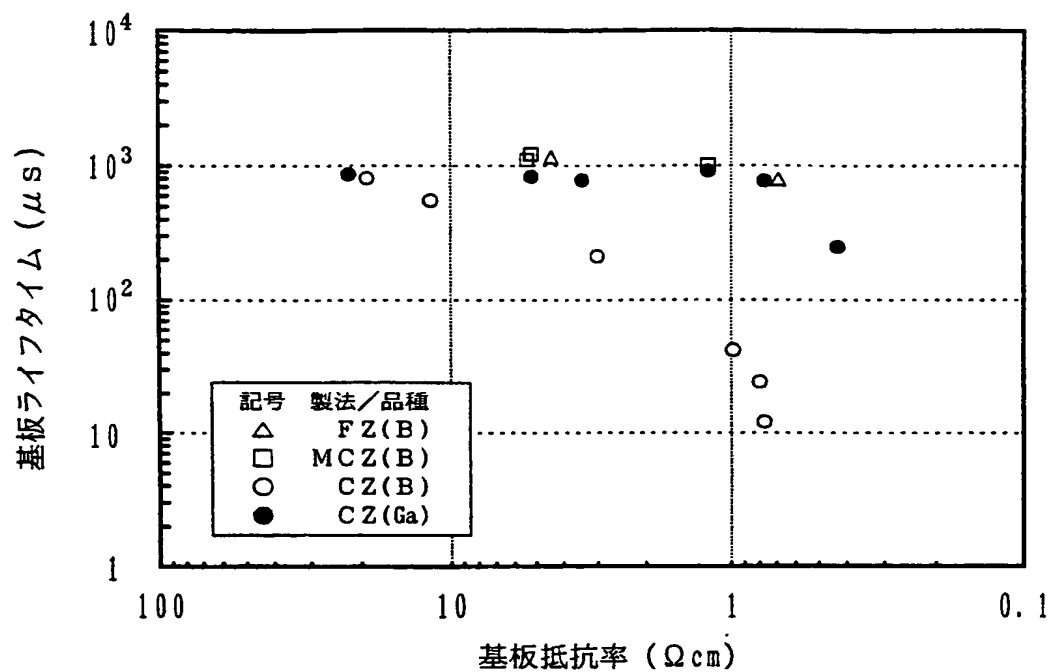






図 3

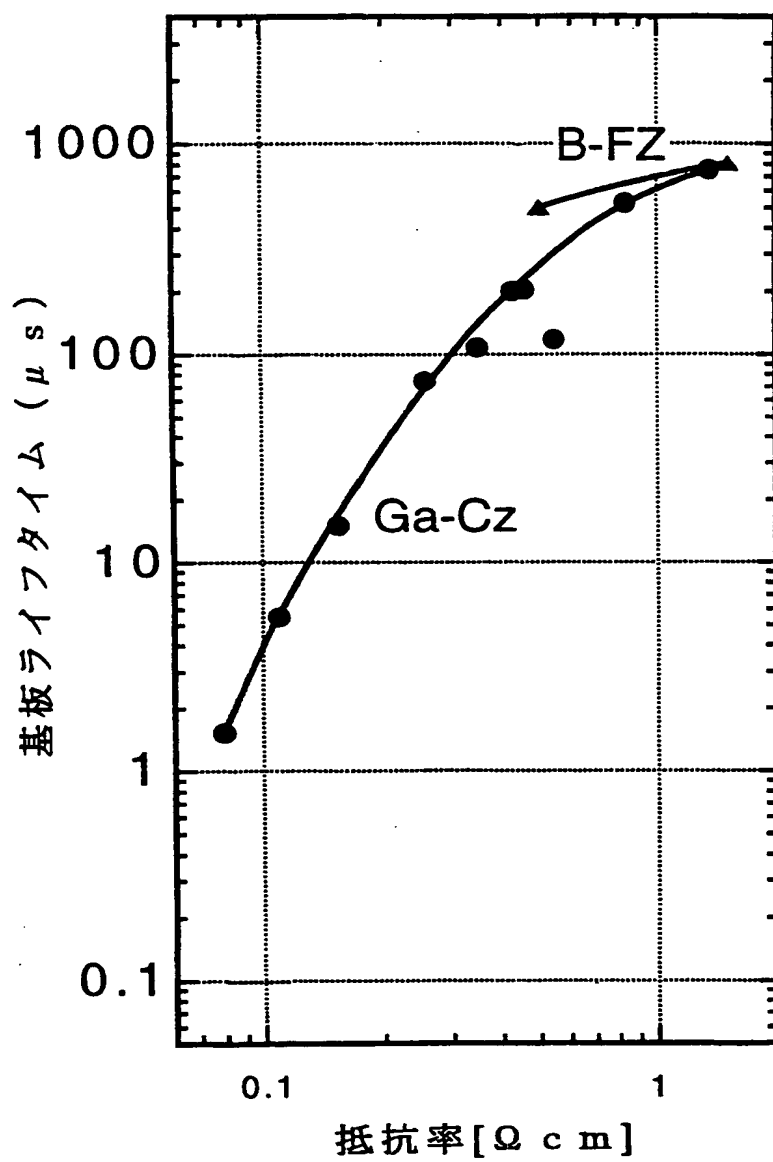




図 4

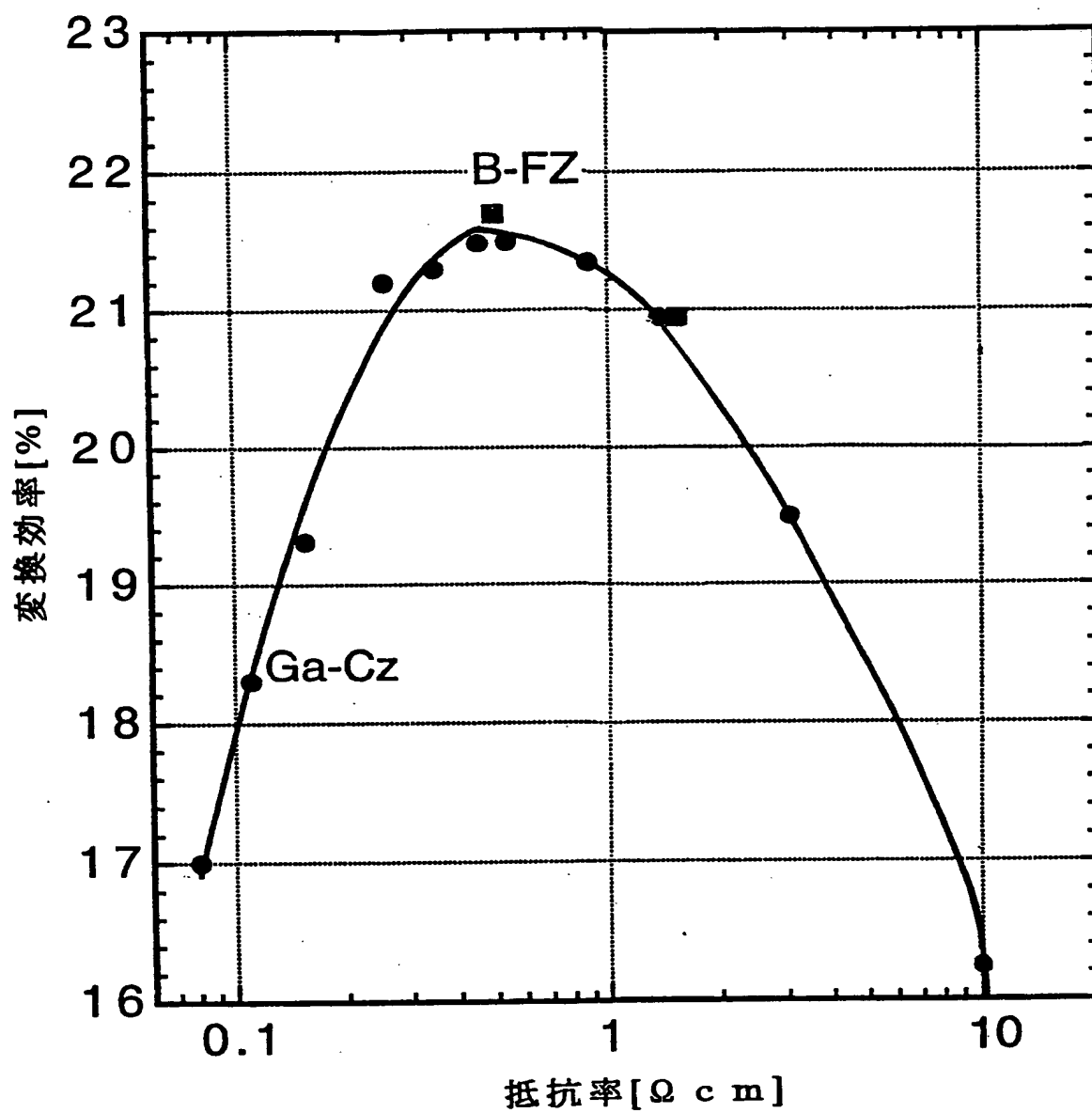




図 5

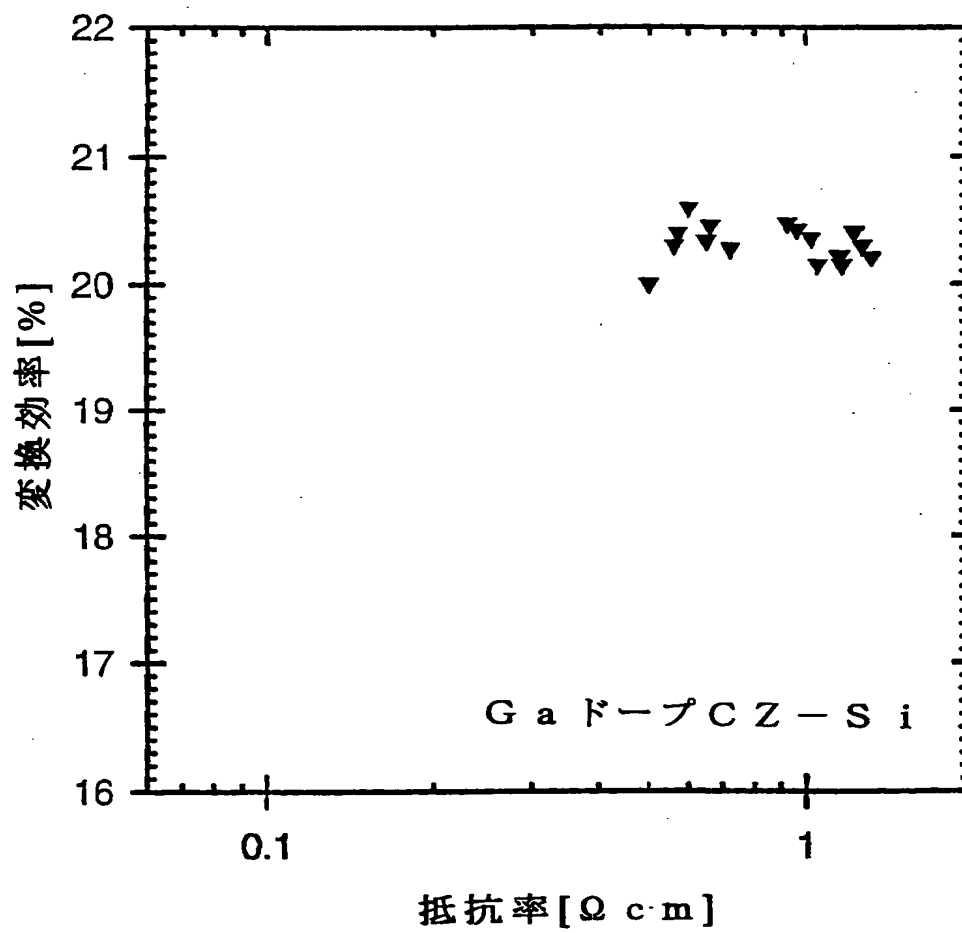




図 6

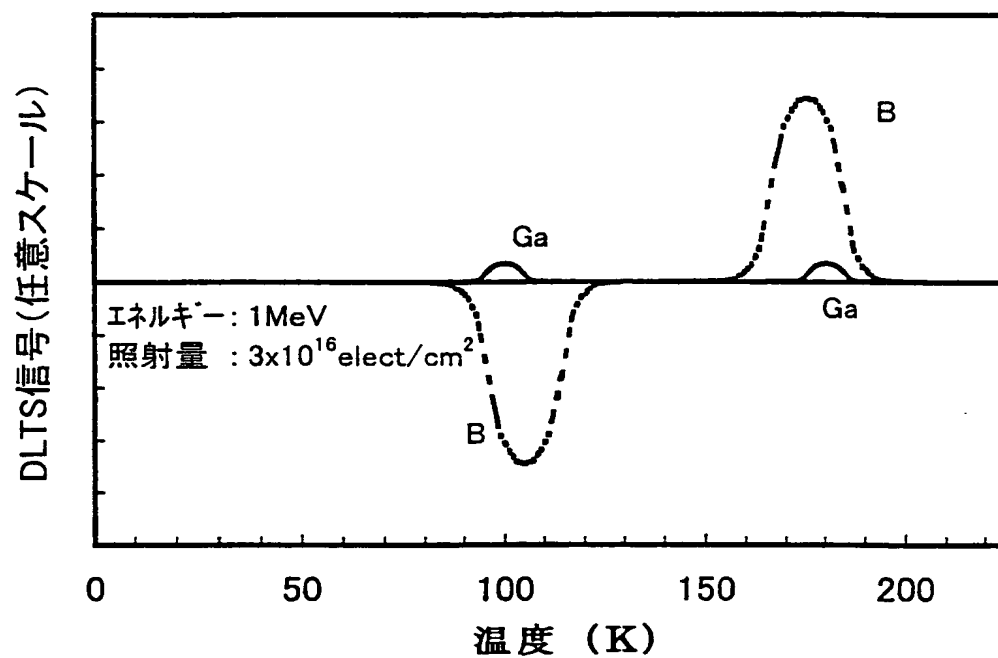
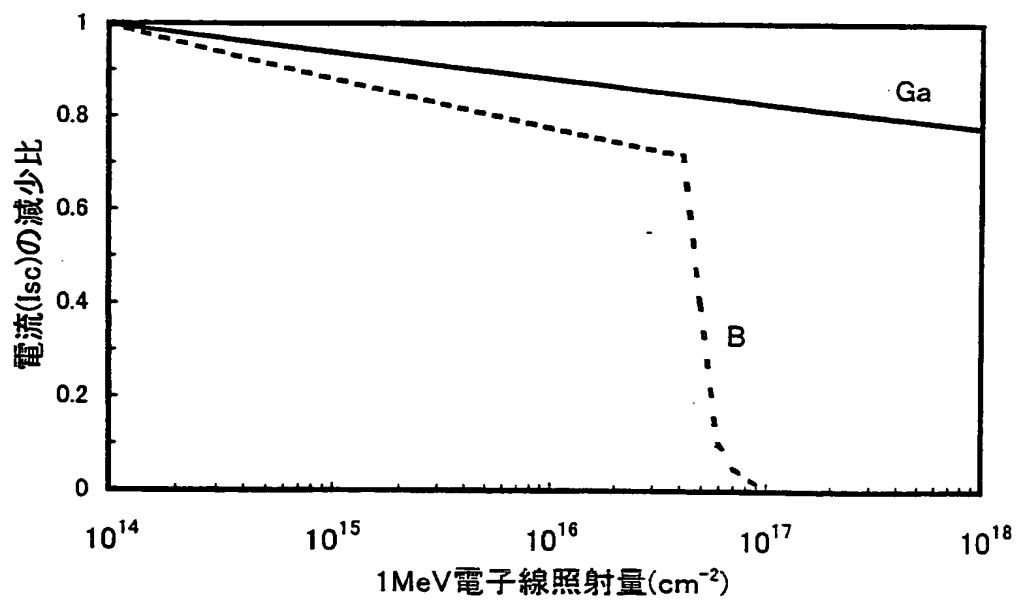


図 7







# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B15/00-15/36, C30B29/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	J.R.Ehrstein, Spreading Resistance Calibration for Gallium- or Aluminum-Doped Silicon, 1980, J. Electrochem. soc., Vol.127, No.6, pp.1403-1404	1-5, 14 6-13, 15-19
X Y	JP, 8-259382, A (Res. Dev Corp. of Japan, et al.), 08 October, 1996 (08.10.96), Claims (Family: none)	1-5, 14 6-13, 15-19
Y A	JP, 5-208892, A (Shin Etsu Handotai Co., Ltd.), 20 August, 1993 (20.08.93), Claims (Family: none)	15-19 1-14
Y A	JP, 64-27278, A (Sharp Corporation), 30 January, 1989 (30.01.89), page 1, left column, lines 17 to 19 (Family: none)	6-13 1-5, 14-19
Y A	EP, 735597, A2 (SHARP KABUSHIKI KAISHA), 02 October, 1996 (02.10.96), Column 1, lines 7 to 11 & JP, 8-330611, A, page 2, left column, lines 41 to 43,	6-13 1-5, 14-19
Y	JP, 6-169096, A (Sharp Corporation),	6-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
24 July, 2000 (24.07.00)

Date of mailing of the international search report  
08 August, 2000 (08.08.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02850

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	14 June, 1994 (14.06.94), page 2, column 1, lines 17 to 19 (Family: none)	1-5,14-19
Y	JP, 10-324592, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.),	6-13
A	08 December, 1998 (08.12.98), page 2, column 1, line 40 (Family: none)	1-5,14-19
Y	Denki Kagaku Kyoukai Denshi Zairyou Iinkai ed., "Handoutai Zairyou", 30 July, 1970 (30.07.70), Asakura shoten, page 87, lines 6-7; page 90, lines 16-17	15-19
A	JP, 7-206583, A (Komatsu Electronic Metals Co., LTD.), 08 August, 1995 (08.08.95), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-19
A	Mikio YAMAMOTO ed., "Kesshou Kougaku Handbook", 10 September, 1976 (10.09.70), Kyouritsu Shuppan K.K., page 643, left column, line 28 to right column, line 22; Table VII·3·8	1-19

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/02850

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. 7 C30B29/06		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. 7 C30B15/00-15/36, C30B29/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CA (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J. R. Ehrstein, Spreading Resistance Calibration for Gallium- or Aluminum-Doped Silicon, 1980, J. Electrochem. soc., Vol. 127, No. 6, p. 1403-1404	1-5, 14 6-13, 15-19
X Y	JP, 8-259382, A (新技術事業団 外3名) 8.10月.1996 (08.10.96), 請求の範囲参照 (ファミリーなし)	1-5, 14 6-13, 15-19
Y A	JP, 5-208892, A (信越半導体株式会社) 20.8月.1993 (20.08.93), 請求の範囲参照 (ファミリーなし)	15-19 1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24.07.00		国際調査報告の発送日 08.08.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 関 美祝 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 64-27278, A (シャープ株式会社) 30.1月.1989 (30.01.89) , 第1頁左欄17-19行参照 (ファミリーなし)	6-13 1-5, 14-19
Y A	EP, 735597, A2 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 2.10月.1996 (02.10.96) 第1欄7-11行参照&JP, 8-330611, A, 第2頁左欄41-43行参照	6-13 1-5, 14-19
Y A	JP, 6-169096, A (シャープ株式会社) 14.6月.1994 (14.06.94) , 第2頁第1欄17-19行参照 (ファミリーなし)	6-13 1-5, 14-19
Y A	JP, 10-324592, A (住友金属工業株式会社) 8.12月.1998 (08.12.98) , 第2頁第1欄40行参照 (ファミリーなし)	6-13 1-5, 14-19
Y	電気化学協会電子材料委員会編「半導体材料」30.7月.1970 (30.07.70) 朝倉書店、第87頁6-7行、第90頁16-17行参照	15-19
A	JP, 7-206583, A (コマツ電子金属株式会社) 8.8月.1995 (08.08.95) , 請求の範囲, [0011] 参照 (ファミリーなし)	1-19
A	山本美喜雄編「結晶工学ハンドブック」10.9月.1976 (10.09.76) 共立出版株式会社、第643頁左欄第28行-右欄22行、表VII・3・8参照	1-19

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 7 日 (07.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/73542 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/02850
- (22) 国際出願日: 2000 年 4 月 28 日 (28.04.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/150697 1999 年 5 月 28 日 (28.05.1999) JP  
特願平11/264549 1999 年 9 月 17 日 (17.09.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半  
導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.)

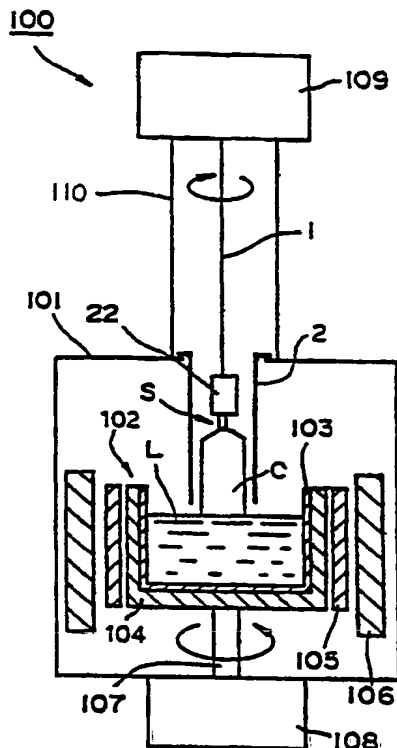
[JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目4番  
2号 Tokyo (JP). 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU  
CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千  
代田区大手町2丁目6番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部孝夫 (ABE,  
Takao) [JP/JP]; 〒379-0196 群馬県安中市磯部2丁目  
13番1号 信越半導体株式会社 半導体磯部研究所内  
Gumma (JP). 平沢照彦 (HIRASAWA, Teruhiko) [JP/JP].  
徳永勝志 (TOKUNAGA, Katsushi) [JP/JP]; 〒379-0196  
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式  
会社 精密機能材料研究所内 Gumma (JP). 五十嵐哲也  
(IGARASHI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒915-8525 福井県武生  
市北府2丁目13番50号 信越半導体株式会社 武生工  
場内 Fukui (JP). 山口真史 (YAMAGUCHI, Masafumi)

[続葉有]

(54) Title: CZ SINGLE CRYSTAL DOPED WITH Ga AND WAFER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: Ga添加CZ単結晶およびウエーハ並びにその製造方法



(57) Abstract: A silicon single crystal which is produced by Czochralski method and added with Ga (gallium) as a dopant, characterized as having a resistivity of  $5 \Omega \cdot \text{cm}$  to  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ; a wafer manufactured from the silicon single crystal; and a method for producing a silicon single crystal doped with Ga by Czochralski method, characterized in that the method comprises adding Ga to a silicon melt in a crucible and then bringing the silicon melt into contact with a seed crystal, and pulling up the seed crystal while rotating it, to thereby prepare a silicon single crystal rod. The silicon single crystal, although it has a high oxygen concentration like a conventional silicon single crystal by CZ method, can be used for manufacturing a solar cell which is free from the deterioration caused by light and exhibits very high efficiency for the conversion of light energy.

[続葉有]

WO 00/73542 A1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C30B29/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C30B15/00-15/36, C30B29/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	J.R.Ehrstein, Spreading Resistance Calibration for Gallium- or Aluminum-Doped Silicon, 1980, J. Electrochem. soc., Vol.127, No.6, pp.1403-1404	1-5, 14 6-13, 15-19
X Y	JP, 8-259382, A (Res. Dev Corp. of Japan, et al.), 08 October, 1996 (08.10.96), Claims (Family: none)	1-5, 14 6-13, 15-19
Y A	JP, 5-208892, A (Shin Etsu Handotai Co., Ltd.), 20 August, 1993 (20.08.93); Claims (Family: none)	15-19 1-14
Y A	JP, 64-27278, A (Sharp Corporation), 30 January, 1989 (30.01.89), page 1, left column, lines 17 to 19 (Family: none)	6-13 1-5, 14-19
Y A	EP, 735597, A2 (SHARP KABUSHIKI KAISHA), 02 October, 1996 (02.10.96), Column 1, lines 7 to 11 & JP, 8-330611, A, page 2, left column, lines 41 to 43,	6-13 1-5, 14-19
Y	JP, 6-169096, A (Sharp Corporation),	6-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 July, 2000 (24.07.00)	Date of mailing of the international search report 08 August, 2000 (08.08.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02850

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	14 June, 1994 (14.06.94), page 2, column 1, lines 17 to 19 (Family: none)	1-5, 14-19
Y	JP, 10-324592, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.),	6-13
A	08 December, 1998 (08.12.98), page 2, column 1, line 40 (Family: none)	1-5, 14-19
Y	Denki Kagaku Kyoukai Denshi Zairyou Iinkai ed., "Handoutai Zairyou", 30 July, 1970 (30.07.70), Asakura shoten, page 87, lines 6-7; page 90, lines 16-17	15-19
A	JP, 7-206583, A (Komatsu Electronic Metals Co., LTD.), 08 August, 1995 (08.08.95), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-19
A	Mikio YAMAMOTO ed., "Kesshou Kougaku Handbook", 10 September, 1976 (10.09.70), Kyouritsu Shuppan K.K., page 643, left column, line 28 to right column, line 22; Table VII · 3 · 8	1-19



E P



P C T

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 99 00054WO	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/02850	国際出願日 (日.月.年) 28.04.00	優先日 (日.月.年) 28.05.99
出願人(氏名又は名称) 信越半導体株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
 第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☐ なし  
☒ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



31

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C30B29/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C30B15/00-15/36, C30B29/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J. R. Ehrstein, Spreading Resistance Calibration for Gallium- or Aluminum-Doped Silicon, 1980, J. Electrochem. soc., Vol. 127, No. 6, p. 1403-1404	1-5, 14 6-13, 15-19
X Y	JP, 8-259382, A (新技術事業団 外3名) 8.10月.1996 (08.10.96), 請求の範囲参照 (ファミリーなし)	1-5, 14 6-13, 15-19
Y A	JP, 5-208892, A (信越半導体株式会社) 20.8月.1993 (20.08.93), 請求の範囲参照 (ファミリーなし)	15-19 1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.07.00

国際調査報告の発送日

08.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美祝

4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 64-27278, A (シャープ株式会社) 30.1月.1989 (30.01.89) , 第1頁左欄17-19行参照 (ファミリーなし)	6-13 1-5, 14-19
Y A	EP, 735597, A2 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 2.10月.1996 (02.10.96) 第1欄7-11行参照 & JP, 8-330611, A, 第2頁左欄41-43行参照	6-13 1-5, 14-19
Y A	JP, 6-169096, A (シャープ株式会社) 14.6月.1994 (14.06.94) , 第2頁第1欄17-19行参照 (ファミリーなし)	6-13 1-5, 14-19
Y A	JP, 10-324592, A (住友金属工業株式会社) 8.12月.1998 (08.12.98) , 第2頁第1欄40行参照 (ファミリーなし)	6-13 1-5, 14-19
Y	電気化学協会電子材料委員会編「半導体材料」30.7月.1970 (30.07.70) 朝倉書店、第87頁6-7行、第90頁16-17行参照	15-19
A	JP, 7-206583, A (コマツ電子金属株式会社) 8.8月.1995 (08.08.95) , 請求の範囲, [0011] 参照 (ファミリーなし)	1-19
A	山本美喜雄編「結晶工学ハンドブック」10.9月.1976 (10.09.76) 共立出版株式会社、第643頁左欄第28行-右欄22行、表VII・3・8参照	1-19



## PCT REQUEST

99 00054WO

Draft (NOT for submission) - printed on 18.01.2001 03:21:36 PM

<b>0</b>	<b>For receiving Office use only</b>	
<b>0-1</b>	International Application No.	
<b>0-2</b>	International Filing Date	
<b>0-3</b>	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
<b>0-4</b>	<b>Form - PCT/RO/101 PCT Request</b>	
<b>0-4-1</b>	Prepared using	<b>PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.01.2001)</b>
<b>0-5</b>	<b>Petition</b> The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
<b>0-6</b>	<b>Receiving Office (specified by the applicant)</b>	<b>Japanese Patent Office (RO/JP)</b>
<b>0-7</b>	<b>Applicant's or agent's file reference</b>	<b>99 00054WO</b>
<b>I</b>	<b>Title of invention</b>	<b>SILICON SINGLE CRYSTAL AND WAFER DOPED WITH GALLIUM AND METHOD FOR PRODUCING THEM</b>
<b>II</b>	<b>Applicant</b>	
<b>II-1</b>	This person is:	<b>applicant only</b>
<b>II-2</b>	Applicant for	<b>all designated States</b>
<b>II-4</b>	Name	<b>Shin-Etsu Handotai Co. Ltd.</b>
<b>II-5</b>	Address:	<b>4-2 Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan , Japan</b>
<b>II-6</b>	State of nationality	
<b>II-7</b>	State of residence	<b>JP</b>
<b>II-8</b>	Telephone No.	<b>03-3214-1831</b>
<b>II-9</b>	Facsimile No.	<b>03-3215-9040</b>
<b>III-1</b>	<b>Applicant and/or inventor</b>	
<b>III-1-1</b>	This person is:	<b>applicant only</b>
<b>III-1-2</b>	Applicant for	<b>all designated States</b>
<b>III-1-4</b>	Name	<b>Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.</b>
<b>III-1-5</b>	Address:	<b>6-1 Ohtemachi 2-chome Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan , Japan</b>
<b>III-1-6</b>	State of nationality	
<b>III-1-7</b>	State of residence	<b>JP</b>





## PCT REQUEST

99 00054WO

Draft (NOT for submission) - print d on 18.01.2001 03:21:36 PM

III-2	<b>Applicant and/ r inv nt r</b>	
III-2-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-2-2	Applicant for	<b>all designated States</b>
III-2-4	Name (LAST, First)	<b>ABE, Takao</b>
III-2-5	Address:	<b>c/o Isobe R&amp;D Center, Shin-Etsu Handotai Co., LTD 13-1, Isobe 2-chome, Annaka-shi, Gumma 379-0196 Japan  Japan</b>
III-2-6	State of nationality	
III-2-7	State of residence  (The country of the address indicated for this person is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated here)	
III-3	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-3-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-3-2	Applicant for	<b>all designated States</b>
III-3-4	Name (LAST, First)	<b>HIRASAWA, Teruhiko</b>
III-3-5	Address:	<b>c/o Advanced Functional Materials Research Center, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 13-1 Isobe 2-chome Annaka-Shi, Gumma 3790196 Japan  Japan</b>
III-3-6	State of nationality	
III-3-7	State of residence  (The country of the address indicated for this person is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated here)	
III-4	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-4-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-4-2	Applicant for	<b>all designated States</b>
III-4-4	Name (LAST, First)	<b>TOKUNAGA, Katsushi</b>
III-4-5	Address:	<b>c/o Advanced Functional Materials Research Center, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 13-1, Isobe 2-chome, Annaka-shi, Gumma 379-0196 Japan  Japan</b>
III-4-6	State of nationality	
III-4-7	State of residence	<b>JP</b>



## PCT REQUEST

99 00054WO

Draft (NOT for submission) - printed on 18.01.2001 03:21:36 PM

III-5	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-5-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-5-2	Applicant for	<b>all designated States</b>
III-5-4	Name (LAST, First)	<b>IGARASHI, Tetsuya</b>
III-5-5	Address:	<b>c/o Takefu Plant, Shin-Etsu Handotai</b>
		<b>Co., Ltd.</b>
		<b>13-50, Kitago 2-chome</b>
		<b>Takefu-shi, Fukui 915-8525</b>
		<b>Japan</b>
		<b>,</b>
		<b>Japan</b>
III-5-6	State of nationality	
III-5-7	State of residence	<b>JP</b>
III-6	<b>Applicant and/or inventor</b>	
III-6-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-6-2	Applicant for	<b>all designated States</b>
III-6-4	Name (LAST, First)	<b>YAMAGUCHI, Masafumi</b>
III-6-5	Address:	<b>c/o Toyota Technological Institute</b>
		<b>12-1, Hisakata 2-chome,</b>
		<b>Tempaku-ku, Nagoya-shi, Aichi 468-8511</b>
		<b>Japan</b>
		<b>,</b>
		<b>Japan</b>
III-6-6	State of nationality	
III-6-7	State of residence	
	(The country of the address indicated for this person is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated here)	
IV-1	<b>Agent or common representative; or address for correspondence</b>	
	The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	<b>agent</b>
IV-1-1	Name (LAST, First)	<b>YOSHIMIYA, Mikio</b>
IV-1-2	Address:	<b>Uenosansai Bldg. 4F,</b>
		<b>6-4, Motoasakusa 2-chome</b>
		<b>Taito-ku, Tokyo 111-0041</b>
		<b>Japan</b>
		<b>,</b>
		<b>Japan</b>
IV-1-3	Telephone No.	<b>03-3844-4501</b>
IV-1-4	Facsimile No.	<b>03-3844-4505.&gt;</b>
IV-1-5	e-mail	<b>jdw07652@nifty.ne.jp</b>



## PCT REQUEST

99 00054WO

Draft (NOT for submission) - print d on 18.01.2001 03:21:36 PM

<b>V</b>	<b>Designation of States</b>		
<b>V-1</b>	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<b>EP: AT BE CH&amp;LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT (except TR)</b>	
<b>V-2</b>	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	--	
<b>V-5</b>	<b>Precautionary Designation Statement</b>  In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.		
<b>V-6</b>	<b>Exclusion(s) from precautionary designations</b>	<b>NONE</b>	
<b>VI-1</b>	<b>Priority claim of earlier national application</b>		
VI-1-1	Filing date	<b>28 May 1999 (28.05.1999)</b>	
VI-1-2	Number	<b>11-150697</b>	
VI-1-3	Country	<b>JP</b>	
<b>VI-2</b>	<b>Priority claim of earlier national application</b>		
VI-2-1	Filing date	<b>17 September 1999 (17.09.1999)</b>	
VI-2-2	Number	<b>11-264549</b>	
VI-2-3	Country	<b>JP</b>	
<b>VII-1</b>	<b>International Searching Authority Chosen</b>	<b>Japanese Patent Office (JPO) (ISA/JP)</b>	
<b>VIII</b>	<b>Check list</b>	<b>number of sheets</b>	<b>electronic file(s) attached</b>
VIII-1	Request	<b>5</b>	-
VIII-2	Description	<b>23</b>	-
VIII-3	Claims	<b>3</b>	-
VIII-4	Abstract	<b>1</b>	-
VIII-5	Drawings	<b>6</b>	-
VIII-7	TOTAL	<b>38</b>	
	<b>Accompanying items</b>	<b>paper document(s) attached</b>	<b>electronic file(s) attached</b>
VIII-8	Fee calculation sheet	<b>✓</b>	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	<b>diskette</b>
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract	<b>&lt;no.&gt;</b>	
VIII-19	Language of filing of the international application	<b>Japanese</b>	



**PCT REQUEST**

99 00054WO

Draft (NOT for submission) - printed on 18.01.2001 03:21:36 PM

IX	Signature of applicant or agent	
IX-1	Name (LAST, First)	
IX-2	Capacity	

**FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY**

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/JP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

**FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY**

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

